

AQUEOUS SILICONE EMULSION WHICH FORMS SILICONE ELASTOMER HAVING IMPROVED ADHESION TO SUBSTRATE

Publication number: JP9183902 (A)

Publication date: 1997-07-15

Inventor(s): MAIKERU FUJITSUPU RUISU HIRU; AASAA JIEEMUSU
TSUERETSUPISU; ANDOREASU TOOMASU FURANTSU UOR
+

Applicant(s): DOW CORNING +

Classification:






- international: C08K5/544; C08L83/04; C09J183/00; C09J183/04; C08K5/00;
C08L83/00; C09J183/00; (IPC1-7): C08K5/54; C08L83/04;
C09J183/04

- European: C08L83/04

Application number: JP19960344272 19961224

Priority number(s): US19950576114 19951221

Also published as:

 EP0780421 (A2)
 EP0780421 (A3)
 US5807921 (A)
 AU7547296 (A)
 AU707415 (B2)

Abstract not available for JP 9183902 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 0780421 (A2)**

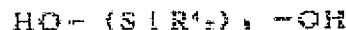
This invention relates to an aqueous silicone emulsion which forms a silicone elastomer upon the removal of water having improved adhesion to substrates. The silicone emulsion comprises the product formed by mixing a diorganosiloxane polymer, water, surfactant, optionally a crosslinker, a tin condensation catalyst, optionally an acid and an effective amount of an aminofunctional siloxane which is formed by reacting an aminofunctional silane and a hydroxy-endblocked organosiloxane.



I



II



III

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-183902

(43)公開日 平成9年(1997)7月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R U		C 0 8 L 83/04	L R U
C 0 8 K 5/54			C 0 8 K 5/54	
C 0 9 J 183/04	J G G		C 0 9 J 183/04	J G G

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 19 頁)

(21)出願番号	特願平8-344272	(71)出願人	590001418 ダウ・コーニング・コーポレーション DOW CORNING CORPORATION アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド (番地なし)
(22)出願日	平成8年(1996)12月24日	(72)発明者	マイケル フィリップ ルイス ヒル アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, パーリン ロード 2381
(31)優先権主張番号	0 8 / 5 7 6 1 1 4	(72)発明者	アーサー ジェームス ツェレップス アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッドランド, メイフィールド レーン 312
(32)優先日	1995年12月21日	(74)代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(33)優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 基材への改善された接着性を有するシリコーンエラストマーを形成する水系シリコーンエマルジョン

(57)【要約】

【課題】 水を除去したとき、基材への改善された接着性を示すシリコーンエラストマーを形成する水系シリコーンエマルジョンを提供する。

【解決手段】 このシリコーンエマルジョンは、ジオルガノシロキサンポリマー、水、界面活性剤、任意成分の架橋剤、錫縮合触媒、任意成分の酸、及び有効量のアミノ官能性シラン及びヒドロキシ末端オルガノシロキサンを反応させることにより形成されるアミノ官能性シロキサンを混合することにより形成される生成物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水を除去したとき基材への改善された接着性を有するシリコンエラストマーを形成する水系シリコンエマルジョンであって、次のものを含むシリコンエマルジョン：

(A) 次式で示されるジオルガノシロキサンポリマー (I)

$$X_{3-n} R_n - YO - (R^1_2 SiO)_z - Y - R_n X_{3-n}$$

ここに、nは0、1、2又は3であり、
zは200～10,000の整数であり、
Xはヒドロシキル基又は何らかの加水分解性基であり、
Rは個別に、炭素原子数1～15の置換された又は非置換の1価の炭化水素基であり、
R¹ は個別に、X基及びR基から選ばれ、但しR¹ の少なくとも90%はR基であり、そしてYはSi原子、
-Si-(CH₂)_m-SiR¹₂-基、又は-Si-(CH₂)_m-SiR¹₂-O-SiR¹₂-(CH₂)_m-SiR¹₂-基であり、ここにR¹ は上に定義した通りであり、mは正の整数である、

(B) 水；

(C) 界面活性剤；

(D) 任意の架橋剤；

(E) 錫縮合触媒；

(F) 次式で示されるアミノ官能性シラン (II)

$$A_3 Si(CH_2)_p - (Z - (CH_2)_q)_r NR^2_2$$

(ここに、Aは加水分解性基であり、Zは酸素原子又はNR² であり(ここにR² は個別に水素原子及び炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれ)、R³ は個別に水素原子及び炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれ、p及びqはそれぞれ2～10の正の整数であり、rは0～3の整数である)を含む成分と、式HO-(SiR⁴₂)_b-OH(ここにR⁴ は個別に炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれ、bは4～80の正の整数である)で示されるヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III)とを反応させることにより形成される、有効量のアミノ官能性シロキサン；並びに

(G) 任意の、酸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水を除いたとき基材への改善された接着性を有するシリコンエラストマーを形成する水系シリコンエマルジョンに関する。

【0002】

【従来の技術】文献は水系シリコンエマルジョンは、水中シロキサンポリマーの分散体であることを教えている。シロキサンポリマーの架橋は水の蒸発の前又は後に起こりうるが、水の蒸発の前の架橋がより一般的である。水を蒸発させると、シリコンエマルジョンは被

膜、シーラント及びコーキング剤の形のシリコンエラストマーを形成する。

【0003】一般に、水性シリコンエマルジョンから形成されたシリコンエラストマーは、優れた耐候性、適度の高温安定性及び良好な低温特性を持っている。これらのシリコンエラストマーがかなりの機械的特性を持つためには、エラストマーの補強が必要である。この補強は、種々の充填材、例えばコロイドシリカ、沈降シリカもしくはヒュームドシリカの使用によって、又はケイ素含有化合物前駆体からその場で形成されたシリカの使用によって達成される。

【0004】それらの特性プロファイルの故に、シリコンエラストマーはシーラント、被膜、コーキング剤及び建造物を建てるのに広く使用される添加剤として用途を見いだしている。他の成分も、特定の用途、例えば増粘剤、レオロジー変性剤、分散剤、顔料、艶消し剤、脱泡剤、接着促進剤及び凍解安定剤に依存して添加される。

【0005】水系シリコンエマルジョンから得られるシリコンエラストマーの1つの欠点は、それらが基材への良好な接着性を欠くということである。そのようなシリコンエラストマーの接着性を改善する方法を見いだすために、相当の努力が払われてきた。この先行技術は、GB-A 2152521、JP-A 58/69250、US-A 3817849、4228054、4412035、4496687、4535109、4710405及び4877828によって広く代表される。

【0006】上記方法はよりよい接着性をシリコンエラストマーにもたらししたが、問題は未だ存在する。正味のアミノ官能性シランをシリコンエマルジョンに加えると、エマルジョンを不安定にし、貯蔵寿命を乏しくし、凝集又は凝固をもたらすことである。加えて、接着促進剤は加水分解すると失活するので、正味のアミノ官能性シランの添加によって得られる接着性のどんな改善も、2～6週間より多くの期間に亘って維持されない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、水を除いたとき改善された接着性を基材に与えるシリコンエラストマーを形成する水系シリコンエマルジョンを調製することである。他の目的は、エマルジョンの状態にあるとき改善された貯蔵寿命を有し、水を除いたときシリコンエラストマーを形成するエマルジョンを調製することである。最後の目的は、貯蔵寿命及び接着性の改善を長期間に亘って維持することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、水を除いたとき基材への改善された接着性を有するエラストマーを形成する水系シリコンエマルジョンを調製することによって達成される。このエマルジョンは、ジオルガ

ノシロキサンポリマー、水、界面活性剤、任意の架橋剤、錫縮合触媒、アミノ官能性シラン及びヒドロキシ末端オルガノシロキサン、並びに任意の酸を反応させることによって形成される有効量のアミノ官能性シロキサンを混合することによって形成される生成物を含む。

【0009】本発明は、水系シリコーンエマルジョンであって、次のものを混合することによって形成される生成物を含むものである：

(A) 次の一般式 (I) で示されるジオルガノシロキサンポリマー

$$X_{3-n}R_n-YO-(R^1_2SiO)_z-Y-R_nX_{3-n}$$

ここに、nは0、1、2又は3であり、zは200～10,000の整数であり、Xはヒドロシキル基又は加水分解性基であり、Rは個別に、炭素原子数1～15の置換された又は非置換の1価の炭化水素基であり、R¹は個別に、X基及びR基から選ばれ、但しR¹の少なくとも90%はR基であり、そしてYはSi原子、 $-Si-(CH_2)_m-SiR^1_2-$ 基、又は $-Si-(CH_2)_m-SiR^1_2-O-SiR^1_2-(CH_2)_m-SiR^1_2-$ 基であり、ここにR¹は上に定義した通りであり、mは正の整数である、

(B) 水；

(C) 界面活性剤；

(D) 任意の架橋剤；

(E) 錫縮合触媒；

(F) 次式で示されるアミノ官能性シラン (II)

$$A_3Si(CH_2)_p-(Z-(CH_2)_q)_rNR^3_2$$

(ここに、Aは加水分解性基であり、Zは酸素原子又はNR²であり(ここにR²は個別に水素原子及び炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれる)、R³は個別に水素原子及び炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれ、p及びqはそれぞれ2～10の正の整数であり、rは0～3の整数である)を含む成分と、式 $H_2O-(SiR^4_2)_b-OH$ (ここにR⁴は個別に炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれ、bは4～80の正の整数である)で示されるヒドロキシ末端オルガノシロキサン (III)とを反応させることにより形成される、有効量のアミノ官能性シロキサン；並びに

(G) 任意の、酸。

【0010】成分(A)はジオルガノシロキサンポリマーである。ここで用いている用語「ジオルガノシロキサンポリマー」は、単一の種類のシロキサンポリマーのみ又はその混合物を含む混合物を有するシロキサン組成物の意味である。このジオルガノシロキサンポリマーはホモポリマー、コポリマー、又はターポリマーであってもよい。更に、この用語は種々の分子、例えば長鎖の線状及び分岐の分子又は短鎖の線状及び分岐の分子を包含する。本発明にとって重要ではないが、前記オルガノシロ

キサンポリマーの粘度は5000～500,000mPa・sの範囲、好ましくは、10,000～100,000mPa・sの範囲である。しかしながら、粘度が溶媒を用いて調節されるならば、より高い分子量のポリマー、ポリマーブレンド、等を使用できる。

【0011】ここで用いる「ジオルガノシロキサンポリマー」は当業者に周知である。それらは上記式 (I) で記述され、商業的に入手可能であるか又は公知の方法で作られる。

【0012】置換基Xは1又はそれ以上のケイ素原子に結合した基であり、水酸基又は加水分解性基である。加水分解性基は室温で水により加水分解されるケイ素に結合した全ての基を含む。適当な加水分解性基Xの例としては、水素原子；ハロゲン原子、例えば塩素、臭素、フッ素及びヨウ素；式 $-OT$ で示される基(ここに、Tは何らかの炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、オクタデシル、アリル、ヘキセニル、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、β-フェニルエーテル、2-クロロエチル、クロロフェニル、3,3,3-トリフルオロプロピル及びブロモシクロヘキシルである)；何らかの炭化水素エーテル基、例えば2-メトキシエチル、2-エトキシイソプロピル、2-ブトキシイソブチル、p-メトキシフェニル及び $-(CH_2CH_2O)_2CH_3$ ；何らかのアシル基、例えばアセチル、プロピオニル、ベンゾイル、シクロヘキセニル、アクリリル、メタクリリル、ステアリル、ナフトキシ、トリフルオロアセチル、クロロベンゾイル及びブロモプロピオニル；何らかのアシロキシ基、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ、プロピオノキシ及びアクリロキシ；並びに何らかのアミノ基、例えばNH₂、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ及びジシクロヘキシルアミノがある。Xは式 $-ONT_2$ 又は $-ONT'$ で示される何らかのアミノキシ基(ここに、Tは上に定義した通りであり、T'は何らかの2価の炭化水素基であり、両方の原子価が炭素に結合しているもの、例えばヘキシレン、ペンチレン又はオクチレンである)；式 $-ON=CT_2$ 又は $-ON=CT'$ (ここに、T及びT'は上に定義した通りである)で示される何らかのケトキシモ基；式 $-N(T)CONT''_2$ (ここに、Tは上に定義した通りであり、T''は水素原子又はT基のいずれかである)で示されるウレイド基；式 $-OOCNTT''$ (ここにT及びT''は上に定義した通りである)で示されるカルバメート基；又は式 $-NTC=O(T'')$ (ここにT及びT''は上に定義した通りである)で示されるカルボン酸アミド基でもあり得る。Xはまた、式 $-OSO_2(OT)$ (ここにTは上に定義した通りである)；シアノ基；イソシアネート基；又は式 $-OPO(OT)_2$ (ここにTは上に定義した通りである)で示されるホスフェート基又はホスフェートエステ

ル基でもあり得る。

【0013】Xとして、ヒドロキシル基及びアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の例としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ及び2-エチルヘキソキシがある。Xとして一層好ましい基は、ヒドロキシル基である。

【0014】置換基R及びR¹はそれぞれ置換された又は置換されていない炭素原子数1～15のケイ素原子に結合した1価の炭化水素基を表し、これは同じであっても同じでなくてもよいが、R¹基の少なくとも90%は置換されていない炭素原子数1～15の1価の炭化水素基である。R及びR¹の適当な置換された又は置換されていない1価の炭化水素基の例としては、アルキル基、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ヘキシル、オクタデシル及びミリシル；アルケニル基、例えばビニル、アリル及びヘキセニル；アルキナル(alkynal)基、例えばプロパルギル；脂環式基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル及びシクロヘキセニル；芳香族炭化水素基、例えばフェニル、トリル、キシリル、キシニル、ナフチル及びアントラシル；アラルキル炭化水素基、例えばベンジル、β-フェニルエチル、β-フェニルプロピル及びγ-トリルプロピル；ハロゲン化炭化水素基又はハロゲン化炭素基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル、トリデカフルオロ1,1,2,2-テトラヒドロオクチル)-1-メチル及びペルフルオロアルキルがある。加えて、R¹はXである。

【0015】R及びR¹は好ましくはメチル基又はメチル基とフェニル基である。一層好ましくはR及びR¹はメチル基である。

【0016】置換基Yは単一のケイ素原子(Si)又は式-Si-(CH₂)_m-SiR¹₂-又は-Si-(CH₂)_m-SiR¹₂-O-SiR¹₂-(CH₂)_m-SiR¹₂-(ここに、R¹は上に定義した通りであり、mは正の整数である)で示されるケイ素に結合したメチレン Spacer 基を含む基を表す。Yは本発明にとって、より好ましくはケイ素原子である。

【0017】1分子あたり平均して少なくとも1.3個のヒドロキシル基又は加水分解性基又はこれらの混合物が存在する限り、前記ジオルガノシロキサンポリマーは異なったジオルガノシロキサンポリマーの混合物として存在しうる。好ましくは、ジオルガノシロキサンポリマー1分子あたり平均して少なくとも1.6個のヒドロキシル基又は加水分解性基又はこれらの混合物が存在し、最も好ましくは、ポリマー1分子あたり平均して少なくとも2個のヒドロキシル基又は加水分解性基又はこれらの混合物が存在する。混合物として存在するジオルガノシロキサンポリマーは、乳化の前に複数の個別のジオルガノシロキサンポリマーを混合することにより、又はそれらを個別に乳化し、次いでこれら乳化したエマルジョンを混合することにより、調製される。

【0018】好ましいジオルガノシロキサンポリマーの例としては、ヒドロキシル末端PDMSポリマー、エチレントリアルコキシシリル末端PDMSポリマー及びエチレンジアルコキシアルキルシリル末端PDMSポリマーがあり、ここに、好ましいアルコキシ基の例としてはメトキシ及びエトキシがあり、好ましいアルキル基の例としてはメチルがある。ヒドロキシル末端PDMSポリマーは、より好ましいジオルガノシロキサンポリマーである。

【0019】成分(B)は水である。本発明のシリコンエマルジョンはo/wエマルジョンであり、ここにジオルガノシロキサンポリマーは分散相を構成し、水層は連続相を構成する。この水は通常100部のジオルガノシロキサンポリマーを基準として8～1000重量部で存在する。好ましくは、水は上記と同じポリマー100部を基準として15～50重量部で存在する。水は一遍に加えてもよく、又は配合プロセスの望みの種々の時点で加えることもできる。例えば、直接乳化を用いる好ましい方法において、少量の水、例えばジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として2～5重量部の水を用いてジオルガノシロキサン及び他の望みの成分を乳化し、次いで得られたエマルジョンを追加の水で望みのポリマー固体含量に希釈する。

【0020】成分(C)は界面活性剤である。用語「界面活性剤」は、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤及びこれらの混合物から選ばれる界面活性剤を記述し、これらはエマルジョンの分散相を安定化する。これらの界面活性剤の各々は、個別に加えられるが他の種類の界面活性剤と組み合わせられて加えられるが、ジオルガノシロキサンポリマーのエマルジョンを安定化するのに有用であることが公知である。

【0021】適当な陽イオン界面活性剤の例としては、脂肪族アミン及びそれらの誘導体、例えばドデシルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテート及び牛脂脂肪酸のアミンのアセテート；脂肪族鎖を有する芳香族アミンの同族体、例えばドデシルアニリン(dodecylaniline)；脂肪族ジアミンから誘導された脂肪族アミド、例えばウンデシルイミダゾリン；二置換アミンから誘導された脂肪族アミド、例えばオレイルアミノジエチルアミン；エチレンジアミンの誘導体；第四アンモニウム化合物、例えば塩化牛脂トリメチルアンモニウム、塩化ジドデシルジメチルアンモニウム、塩化ジドデシルジメチルアンモニウム、及び塩化ジヘキサデシルジメチルアンモニウム；アミノアルコールのアミド誘導体、例えばβ-ヒドロキシエチルステアリルアミド；長鎖脂肪酸のアミン塩；二置換ジアミンの脂肪族アミンから誘導された第四アンモニウム塩基、例えばオレイルベンジルアミノエチレンジエチルアミン塩酸塩；ベンズイミダゾリンの第四アンモニウム塩基、例えばメチ

ルヘプタデシルベンズイミダゾール臭素酸塩；ピリジニウム及びその誘導体の塩基性化合物、例えばセチルピリジニウムクロライド；スルホニウム化合物、例えばオクタデシルスルホニウムメチルスルフェート；ベタインの第四アンモニウム化合物、例えばジエチルアミノ酢酸又はオクタデシルクロメチルエーテルのベタイン化合物；エチレンジアミンのウレタン類、例えばステアリン酸及びジエチレントリアミンの縮合生成物；ポリエチレンジアミン；並びにポリプロパノールポリエタノールアミンがある。

【0022】適当な陰イオン界面活性剤の例としては、US-A 3294725に記載されているような、スルホン酸及びそれらの塩誘導体がある。これらの陰イオン界面活性剤の例としては、アルカリ金属スルホリシネート(sulforicinate)；脂肪酸のスルホン化グリセロールエステル、例えばココナッツ油酸のスルホン化モノグリセライド；スルホン化1価アルコールエステル、例えばオレイルイセチオン酸ナトリウム；アミノスルホン酸のアミド、例えばオレイルメチルタウライドのナトリウム塩；脂肪酸ニトリルのスルホン化生成物、例えばパルミトニトリルスルホネート；スルホン化芳香族炭化水素、例えば α -ナフタレンモノスルホン酸ナトリウム及びジブチルデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)のナトリウム；ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物；オクタヒドロアントラセンスルホン酸ナトリウム；アルカリ金属アルキル硫酸塩、例えばラウリル硫酸ナトリウム；炭素原子数8又はそれ以上のアルキル基を有するエーテルスルフェート；炭素原子数8又はそれ以上のアルキル基を1又はそれ以上有するアルキルアリールスルホネート；及び各アルキル基が炭素原子数8又はそれ以上であるジアルキルスルホネート、例えばスルホコハク酸ジオクチルがある。

【0023】適当な両性界面活性剤の例としては、レシチン、グリシネート、ベタイン類、スルテイン(sultaine)類及びアルキルアミノプロピオネートがある。これらの例としては、ココアンフグリシネート(coco-amphglycinate)、ココアンホカルボキシグリシネート(coco-amphocarboxy-glycinates)、ココアミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココアミドプロピルヒドロキシルスルテイン、ラウリルスルテイン及びココアンホジプロピオネート(coco-amphodipropionate)がある。

【0024】有用な非イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタンエステル、ポリオキシアルキレンエステル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、エトキシル化アミド、エトキシル化シロキサン並びにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドのブロックコポリマー、等がある。

【0025】陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤が好ましい。非イオン界面活性剤、例えばポリオキシアルキレンアルキルエーテル、例えばTergitol(商標)TMN-6及びTergitol(商標)TMN-10及びTriton(商標)X-100、並びに陰イオン界面活性剤の混合物、例えばスルホコハク酸ジオクチル及び非イオン界面活性剤の混合物がより好ましい。

【0026】一般に、使用される界面活性剤の量は、シリコーンエマルジョンの分散相を安定化する量である。ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として0.1~10重量部が充分である。好ましくは、界面活性剤の量はジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として0.5~5重量部である。より好ましくは、界面活性剤の量はジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として1.5~5重量部である。

【0027】成分(D)は架橋剤である。この成分はジオルガノシロキサンポリマーに依存して任意のものである。このジオルガノシロキサンポリマーが1分子あたり平均1.3個より多くの縮合性の又は加水分解性の基を持っているときは、このジオルガノシロキサンポリマーを架橋するための架橋剤は必要でない。異なったジオルガノシロキサンポリマー分子上の縮合性の又は加水分解性の基は相互に反応して、架橋したゴム粒子を形成し、これは前記エマルジョンから水を除去すると乾燥してシリコーンエラストマーを形成する。架橋剤は必要ではないとしても、それを使用するのは望ましいであろう。

【0028】前記ジオルガノシロキサンポリマーが1分子あたり平均1.3個より多くの縮合性の又は加水分解性の基を持っていないときは、前記エマルジョンから水を除去すると乾燥してシリコーンエラストマーを形成するゴム粒子を形成するために架橋剤を加えなければならない。

【0029】典型的には、前記架橋剤は平均して1分子あたり2個より多くのケイ素原子に結合した加水分解性基又はヒドロキシル基を含む有機ケイ素化合物又は樹脂である。架橋剤として有用な加水分解性基は、ジオルガノシロキサンポリマーの置換基Xについて先に述べたのと同じである。

【0030】前記架橋剤が、平均2個より多くのケイ素に結合した加水分解性基、又はヒドロキシル基を、好ましくは少なくとも3個のケイ素に結合したこれらの基を有する限り、ジオルガノシロキサンポリマーに結合している基に依存して、他の種類の基もケイ素に結合しているもよい。この架橋剤の分子構造はシラン構造又はシロキサン構造である。更に、シロキサン型架橋剤は直鎖、分岐鎖、又は環状であり得る。前記架橋剤のケイ素原子に結合している加水分解性基以外の基の例としては、水素原子並びにRについて記載した1価の置換された及び置換されていない炭化水素基を含む。

【0031】要するに、錫縮合触媒の存在下に水系シリコーンエマルジョンを架橋する公知のどんな架橋剤も本発明に使用することができ、その例としては、コロイド状シリカ、アルカリシリケート、アルカリシリコネート、アルコキシシラン、アルケノキシシラン、オキシモシラン、シラザン類、アミノキシシラン、シリコーン樹脂及びケイ素水素化合物がある。特別な架橋剤の例としては、低分子量有機ケイ素水素化合物、例えばポリメチルハイドロジェンシロキサン、メチルハイドロジェンシロキシ基及びジメチルシロキシ基を有する低分子量ポリマー、 $-(OSi(OEt)_2)_n-$ 、エチルポリシリケート、 $(OSiMeC_2H_4Si(OMe)_3)_4$ 、 $(OSi-ON=CR'_2)_4$ 、メチルトリメトキシシラン、メチルトリアプロピノキシシラン、テトラエチルオルソシリケート、イソブチルトリメトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリオキシモシラン及び $Me_3SiO(Me_2SiO)_3(Me(ON(Et)_2)SiO)_5SiMe_3$ があり、各ケースにおいて、Meはメチルであり、Etはエチルである。

【0032】好ましい架橋剤は、少なくとも3個のアルコキシ基を有するシランである。より好ましいのは、各アルコキシ基が8個までの炭素原子を有するときである。最も好ましいのは、各アルコキシ基が3個の炭素原子を有するときであり、例えばメチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリアプロピノキシシラン及びクロロプロピルトリメトキシシランであるときである。

【0033】通常、架橋剤は、本発明で使用されるときは、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として0.1~50重量部で添加される。好ましくはジオルガノシロキサンポリマー100重量部あたり1~10重量部で添加され、更に好ましくはジオルガノシロキサンポリマー100重量部あたり2~5重量部で添加される。

【0034】架橋剤は単一種として、又は2もしくはそれ以上の異なった種類のものの混合物として加えられる。この架橋剤は乳化の前に又は後に加えることができる。しかしながら、配合の容易さから、架橋剤を乳化の前に加えるのが好ましい。

【0035】成分(E)は、ジオルガノシロキサンポリマーが十分な加水分解性基を持っているときはこのポリマーの間の、又はより典型的にはジオルガノシロキサンポリマー及び架橋剤の間の架橋反応を促進するのに役立つ錫縮合触媒である。この触媒は、原子価+4の有機錫化合物、例えば第2錫(IV)化合物、又は錫(IV)と原子価+2の有機錫化合物、例えば第1錫(II)化合物との混合物である。第2錫(IV)化合物が好ましい。第1錫化合物の例としては、カルボン酸有機第1錫、例えばオレイン酸第1錫、オクタン酸第1錫及びネオデカン酸

第1錫がある。第2錫化合物の例としては、錫スタンノキサン(tin stannoxanes)、例えば $[(C_4H_7)_2SnCl]_2O$ 及び $(C_4H_7)_2Sn(Cl)-OSn(OH)(C_4H_7)_2$ 、又は式 $R'_2Sn(OCOR'')_2$ (ここに R' は個別に炭素原子数1~18の1価のアルキル基から選ばれ、 R'' は個別に R' 又は $-CH_2COR'$ (ここに、 R' は上に定義した通り)である)がある。錫触媒は、 R'_2SnO と(a) $R'_2Sn(OCOR')_2$; (b) $R'_2Sn(OCOR')_2$ とジカルボン酸無水物; (c) カルボン酸; (d) 第2アミン又はN-アシル化アミノ酸; (e) $R'_sSn(SR')_{4-s}$ (ここに、sは1、2又は3である); (f) カルボン酸、アルコール又はアルコールアミン、との反応生成物であってもよい。錫(IV)化合物は、式 $R'_2DSn(OSnR'_2)_x$ 。Dもしくは R'_2SnD_2 (ここに、 R' は上に定義した通りであり、Dはジカルボン酸モノエステルであり、cは1~10の正の整数である); $M-SnR'_2-(OSnR'_2)_x-M$ (ここに、Mはアルコキシ基又は錫と配位結合できる他の基であり、xは1~10の正の整数である); 又は $R'_2Sn(OSiR'_3)_2$ で表される化合物であってもよい。

【0036】置換基 R' は炭素原子数1~18の1価のアルキル基である。 R' の例としては、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、ドデシル及びオクタデシルがある。

【0037】置換基Dはジカルボン酸モノエステル、例えばエチルオキソレート(ethyl oxalate)である。

【0038】置換基Mはアルコキシ基又は錫と配位結合する他の基、例えばアセチルアセトネートである。

【0039】カルボン酸第2錫がより好ましい錫縮合触媒であり、ジブチル錫ジアセテートが最も好ましい。

【0040】本発明のシリコーンエマルジョンにおいて、錫(IV)の量を減らすのが望ましいことがある。これは公知の共触媒、例えばChu, H. K.; Cross, R. P.; 及びCrossan, D. I.; J. Organomet. Chem., 1992, 425, 9-17に記載されているようなカルボン酸又はアミン、及びカルボン酸又はアミンの塩を用いることによって達成される。

【0041】一般に、錫縮合触媒は、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として0.01~5重量部の量で加えられる。好ましくは、この触媒は、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部あたり0.05~2重量部の量で加えられ、更に好ましくは、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部あたり0.06~0.5重量部の量で加えられる。

【0042】錫触媒は単一種で、又は2もしくはそれ以上の異なった種類の混合物として加えられる。錫縮合触

媒は、乳化の前又は後に加えることもできる。しかしながら、配合の容易さのために、錫触媒は乳化の前に加えるのが好ましい。

【0043】成分(F)は、 $A_3 \text{Si}(\text{CH}_2)_p - (\text{Z} - (\text{CH}_2)_q)_z \text{NR}^3_2$ で示されるアミノ官能性シラン(II)を含む成分と、式 $\text{HO} - (\text{SiR}^4_2)_b - \text{OH}$ で示されるヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III)を反応させることにより形成されるアミノ官能性シロキサンである。前記アミノ官能性シランとヒドロキシ末端オルガノシロキサンの両方は、商業的に入手可能であり、又は公知の方法で調製される。

【0044】置換基Aは加水分解性基である。加水分解性基は、室温で水により加水分解されるケイ素に結合したいずれの基も包含する。Aで示される適当な加水分解性基はXについて記載した加水分解性基である。

【0045】置換基Aは好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは8迄の炭素原子を有するアルコキシ基である。アルコキシ基の例としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ及び2-エチルヘキソキシがある。Aとして3迄の炭素原子を有するアルコキシ基が最も好ましい。

【0046】置換基Zは酸素原子又は NR^2 （ここに、 R^2 は個別に水素原子並びに炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれる）である。置換基Zは好ましくは NR^2 である。 R^2 の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基の例は、置換基Rの場合と同じである。好ましくは R^2 は水素である。

【0047】下付き文字pは2～10の正の整数であり、好ましくは2～6であり、最も好ましくは3である。

【0048】下付き文字qは2～10の正の整数であり、好ましくは2～6であり、最も好ましくは2である。

【0049】下付き文字rは0～3の整数であり、好ましくは0～2であり、最も好ましくは0又は1である。

【0050】置換基 R^3 は個別に、炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれる。これらの置換された及び置換されていない1価の炭化水素基の例は置換基Rについて与えたものと同じである。更に、置換基 R^3 は水素原子であってもよい。 R^3 は好ましくは水素原子である。

【0051】アミノ官能性シランの例としては、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}$

$- (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ 、及び $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_2$ がある。

【0052】アミノ官能性シランは、式 $\text{HO} - (\text{SiR}^4_2)_b - \text{OH}$ で示されるヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III)と混合させてアミノ官能性シロキサンを形成する。

【0053】 R^4 は個別に、炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれる。これらの置換された及び置換されていない1価の炭化水素基の例は置換基Rについて与えたものと同じである。好ましくは各 R^4 はメチルである。

【0054】下付き文字bはヒドロキシ末端オルガノシロキサン中の重合度を表し、4～80である。好ましくはbは4～50であり、より好ましくはbは6～20である。

【0055】短鎖のヒドロキシ末端オルガノシロキサンは長鎖のものよりも好ましい。それは、短鎖が用いられると、アミノ官能性シロキサンの比較的小さい添加量で有効なアミノ官能基の濃度が得られるからである。最適な鎖長及びヒドロキシ末端オルガノシロキサンの性質は、更に他のパラメータにより決定されるからである。1つのキーパラメータは、アミノ官能性シロキサンのジオルガノシロキサンポリマー及びエマルジョンの他の成分との相溶性である。相溶性は、ヒドロキシ末端オルガノシロキサンの増大する鎖長と共に、及び種々のR置換基の化学的類似性と共に改善される。例えば、もし、ジオルガノシロキサンが実質的にPDMSポリマーであれば、改善された相溶性のために短鎖PDMSを使用するのが好ましいであろう。相溶性が重要なのは、それが水相とジオルガノシロキサンポリマーを含む分散相と間のアミノ官能性シロキサンの仕切りを制御するからである。

【0056】好ましい態様において、前記アミノ官能性シロキサンは、アミノ官能性シラン(II)、ヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III)及び $\text{R}^5 \cdot \text{SiG}_4 - c$ で示されるシラン(IV)を反応させることにより形成される。このシランは商業的に入手可能であるか、又は公知の方法で調製される。

【0057】置換基 R^5 は、個別に炭素原子数1～15の置換された又は置換されていない1価の炭化水素基から選ばれる。これらの基の例は置換基Rについて与えたものと同じである。好ましくは各 R^4 はメチルである。

【0058】置換基Gは加水分解性の基である。本発明にとって有用な加水分解性の基はXについて述べたのと同じである。置換基Gは好ましくはアルコキシ基であり、より好ましくは、メトキシ又はエトキシ基である。

【0059】下付き文字cは0、1又は2である。好ましくは、cは0又は1であり、より好ましくは、cは1

である。

【0060】シラン(IV)の例は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルメチルジメトキシシラン、及びジイソブチルジメトキシシランだけでなく、前記架橋剤について上に与えた例と同じである。好ましくは、このシランは、アルコキシシランであり、メチルトリメトキシシラン及びメチルトリエトキシシランがより好ましく、メチルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0061】シラン上の加水分解性基は、架橋剤上の加水分解性基と同じ化学的性質であることが好ましい。従って、もし架橋剤上の加水分解性基がメトキシ基であるときは、シラン上の加水分解性基はアルコキシ基であることが好ましい。尤も、それらは必ずしもメトキシ基である必要はない。非相溶性又は発熱的酸/塩基反応の危険を与えるかも知れない複数の脱離基の組み合わせは避けるべきである。

【0062】成分(IV)を成分(II)及び成分(III)に加えるとアミノ官能性シロキサンについて貯蔵寿命を改善した。成分(II)対成分(III)のモル比を1未満とし、成分(IV)を添加しないで、成分(II)及び成分(III)を混合すると、アミノ官能性シロキサンの粘度が増し7〜28日の内にゲル化が起こる。この実際の時間間隔は加えたアミノ官能性シランの量に依存する。

【0063】成分(II)、(III)及び(IV)を種々のモル比で混合してアミノ官能性シロキサンを形成する。通常、これら成分は、成分(II)及び(IV)対成分(III)のモル比が少なくとも1:1、好ましくは少なくとも1:1:1となるように、成分(IV)対成分(II)のモル比が0〜2となるように混合する。成分(II)対成分(III)の最も好ましいモル比は0.2〜0.8であり、成分(IV)対成分(III)の最も好ましいモル比は、0.2〜0.8である。

【0064】アミノ官能性シロキサンは、アミノ官能性シラン(II)及びヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III)を含む成分を混合することにより、又は、好ましい具体例においてはアミノ官能性シラン(II)、ヒドロキシ末端オルガノシロキサン及びシラン(IV)を含む成分を混合することにより、そして各場合にそれらを反応させることにより形成される。これらの成分は単一種で、又は2又はそれ以上の種の混合物として加える。この混合はこれら成分を室温で相互にブレンドすることにより、又は化合物を混合する他の従来法により、行われる。混合の順序は重要ではないが、成分(III)を成分(II)に混合し、次いで成分(IV)に混合するのが好ましい。成分(II)、(III)及び(IV)は正味で、溶液として又は用材中に存在させて、混合することができるが、それらを正味で加えることが好ましい。

【0065】前記アミノ官能性シロキサンは、諸成分の間の反応が実質的に完了するまで、シリコーンエマルジ

ョンの他の成分に加える。これに必要な時間の量は使用される特定の化合物に依存し、実験により決定される。典型的な反応時間は、5〜24時間である。もし望むならば、この混合物は50℃〜70℃の範囲で加熱することができ、これは反応時間を2時間未満に減らすことができる。

【0066】アミノ官能性シロキサンの有効量は、水を除いたときシリコーンエマルジョンから形成されるシリコーンエラストマーによって基材への改善された接着性を作り出すために加えられる量である。必要なアミノ官能性シロキサンの量は、ヒドロキシ末端オルガノシロキサンの分子量に依存する。一般には、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準としてアミノ官能性シロキサンを0.10〜10重量部加えれば、必要な最小濃度0.0005重量部のアミノ官能基、好ましくは0.005重量部のアミノ官能基(各場合において、100重量部のジオルガノシロキサンポリマーを基準とする)を達成するであろう。ここで用いている「重量部のアミノ官能性シロキサン」とは、アミノ官能性シロキサン中の第1アミノ基及び第2アミノ基のwt%に、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準とした配合物中のアミノ官能性シロキサンの重量部を乗じたものの、の意味である。

【0067】前記アミノ官能性シロキサンは乳化の前又は後に加えられる。もし、アミノ官能性シロキサンが乳化の後に加えられるときは、水を除いたとき得られるシリコーンエラストマーの接着性が減らないことを確実にするために、乳化の後8時間以内にアミノ官能性シロキサンを加えるのが好ましく、より好ましくは2〜5時間である。配合の容易さのために、アミノ官能性シロキサンを乳化の前に加えるのが好ましい。

【0068】成分(G)は酸であり、これは任意成分として使用される。酸は、アミノ官能性シロキサンがエマルジョン中に入っていくのを助けるものと信じられる。この酸は別の成分として、又は他の成分の一部として加えることができる。例えば、縮合触媒としてジブチル錫ジアセテート(DBTDA)が使用されるときは、このDBTDAは、溶液で使用されるときは既に酢酸を含んでいるか、又は、水系エマルジョンに加えるときに酢酸を形成するであろう。本発明においては、どんな酸も、例えばHCl、H₂SO₄、又は有機酸、例えばカルボン酸も使用できる。カルボン酸が好ましい。それはカルボン酸及びそれらの対応するアミン塩は錫縮合触媒と共に縮合共触媒としても作用するからである。カルボン酸の例としては、酢酸、蟻酸、プロピオン酸及びクロトン酸がある。酢酸が最も好ましい酸である。カルボン酸及びそれらの対応するアミン塩は、共触媒として作用するから、カルボン酸が添加されるときは、添加される錫縮合触媒の量は減らすことができる。

【0069】通常、酸はジオルガノシロキサンポリマー

100重量部を基準として、0.05～0.3重量部の量を加えられる。好ましくは、この酸は、ジオルガノシロキサンポリマー100重量部を基準として0.06～0.2重量部が加えられ、0.07～0.13重量部が一層好ましい。

【0070】前記酸は単一の種として、又は2もしくはそれ以上の種の混合物として添加される。この酸は乳化の前又は後に加えることができる。この酸は、ジオルガノシロキサンポリマーの架橋の前、従って錫縮合触媒及び必要な架橋剤がもしあればそれらを加える前に、加えるのが好ましい。

【0071】シリコーンエマルジョン又はそれから形成されるシリコーンエラストマーのある種の性能特性に影響を与えるために、追加の任意の成分、例えば充填材及び他の成分を、望みに従って他の成分と共に加えてもよい。補強性充填材及び増量用充填材の例としては、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄及びカオリン粘土がある。難燃性又は電気アーク抵抗性を与えるために使用できる充填材の例としては、アルミニウム三水和物、ヒュームドチタニア及びほう酸亜鉛がある。顔料、安定剤、又はその場での補強性樹脂を包含する他の任意の成分も、本発明シリコーンエマルジョンに加えることができる。

【0072】これら全ての追加の成分は、それらが、本発明のシリコーンエマルジョン又はこのエマルジョンを乾燥したときに形成されるシリコーンエラストマーの接着性及び貯蔵寿命に悪い影響を与えないことを確保するために試験するべきである。前記水系シリコーンエマルジョン及び前記シリコーンエラストマーの特性は変化させて、これらの追加の任意の成分を変化させることによって望みの特性を与えることができる。

【0073】粒度に関係なく基材への改善された接着が起こるので、シリコーンエマルジョンの粒度は本発明を制限するものではない。しかしながら、粒度は、シリコーンエマルジョンが有用な長さの時間安定に存在するようなものであるべきである。この時間は通常数カ月ないし数年である。一般に、粒度200～1000nmはこの程度のエマルジョンの安定性を与える。

【0074】本発明のシリコーンエマルジョンは種々の方法により形成される。例えば、このシリコーンエマルジョンは、US-A 2891920、3294725、3355406、3360491及び3697469に教示されている乳化重合の方法により調製することができる。

【0075】乳化重合に関しては、環状の又は線状のシロキサンオリゴマーを界面活性剤と共に水中に分散して予備混合物を形成する。一般には両性界面活性剤、陰イオン界面活性剤、又は陽イオン界面活性剤が使用されるが、両性界面活性剤、陰イオン界面活性剤、又は陽イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤との混合物も機能す

るであろう。次いで、この予備混合物は、水相及び粒度100～5000nmのシロキサンオリゴマーの小滴を含む分散相、を含むエマルジョンが形成されるまで高い剪断で混合される。この混合はどんなタイプの商業的混合装置中でも起こり得、前記混合装置は当業者に周知である。pHを調節するために酸又は塩基を前記エマルジョンに加えてもよく、又はそれは予備混合物に加えてもよい。代わりに、前記界面活性剤を、US-A 3697469に教示されているように、イオン交換過程を用いて、その酸又は塩基の形に転化してもよい。重合は室温で満足に進行するであろうが、高い温度で実施してもよく、好ましい温度範囲は、25℃～80℃である。重合の時間は、温度及びポリマーの望みの分子量に依存して一般に1～24時間であろう。ジオルガノシロキサンポリマーが望みの分子量に達した後、このエマルジョンを中和することにより、重合を停止する。

【0076】架橋剤（もし必要であるか又は望まれるならば）、及び錫縮合触媒を、乳化の前に、又は重合の後に加えることもできる。しかしながら、しばしば、架橋剤及び錫縮合触媒は重合が終わった後にエマルジョンに加えられるであろう。この架橋剤は、この場合、水相から分散相中へ移行し、尚その反応性を維持しなければならない。

【0077】前記アミノ官能性シロキサンは乳化重合の間のいずれの時点でも加えられ、例えば乳化の前の予備混合物の一部として、又は予備混合物が乳化された後に、重合の前又は後に加えられる。前記アミノ官能性シロキサンが乳化の前に加えられるときは、それは8時間以内に加えることが好ましい。

【0078】もし比較的低濃度のポリマー固体含量が望まれるならば、追加量の水を、配合のいずれの段階で加えてもよい。一般的なポリマー固体含量は20～75%である。好ましいポリマー固体含量は40～75%である。

【0079】この酸は重合が完了した後、別に、又は他の成分の一部として加えてもよい。他の成分の一部としてとは、例えば、DBDTAは水へ添加したとき酢酸を形成するであろう。

【0080】他の任意のいずれかの成分、例えば充填材、顔料、安定剤、その場での補強性樹脂、等も、重合が終了した後、いずれの時間にでも加えることができる。

【0081】水系シリコーンエマルジョンを調製する好ましい方法は、直接乳化法によるもので、これは当業者に周知であり、US-A 4177177又はEP-A 0739947、0739928及び0739929に教示されている。

【0082】直接の乳化に関して、予備成形されたジオルガノシロキサンポリマー、界面活性剤及び水の混合物を、10℃～70℃の温度で、充分な剪断を以て、充分

な期間、混合することによって乳化される。この方法において有用なジオルガノシロキサンポリマーは、25℃で粘度5000～500,000mPa・sを持つものとして特徴付けられる。しかしながら、もし溶媒、ポリマーブレンド等を用いて粘度が調製されるならば、比較的高い分子量のポリマーを使用することができる。

【0083】一般には、両性界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤が、単独で又は混合物として使用される。この混合は、いずれかのタイプの商業的混合装置中で起こる。この混合装置は当業者に周知である。

【0084】架橋剤（必要なとき又は望まれるとき）及び錫縮合触媒は乳化の前又は乳化の後に加えることができる。しかしながら、しばしば、前記架橋剤及び錫縮合触媒は乳化の前に加えられるであろう。乳化の後に加えると、この架橋剤は水から分散相中へ移行しなければならず、それでもその反応性を維持しなければならない。

【0085】前記アミノ官能性シロキサンは、いつでも、乳化の前でも後でも加えることができる。このアミノ官能性シロキサンが乳化の後に加えられるときは、エマルジョンの架橋の後8時間以内に加えるのが好ましい。

【0086】もし低ポリマー固体含量が望まれるときは、配合のいずれかの段階で追加量の水を加えることもできる。一般的なポリマー固体含量は10～96%である。好ましいポリマー固体含量は20～85%であり、40～85%が一層好ましい。

【0087】酸も何時でも、別に又は他の成分の一部として（即ち、例えば、DBDTAは水の添加のとき酢酸を形成するであろう）加えることができる。好ましい方法において、カルボン酸及びアミノ官能性シロキサンは架橋の前に加えられる。これは、望むならば、錫縮合触媒の量を減らすことを可能にする。

【0088】どんな任意の成分も、例えば充填材、顔料、安定剤、その場での補強用樹脂、等も、配合のどんな段階でも加えることができる。

【0089】より好ましい方法において、100重量部のジオルガノシロキサンポリマー（ここに、Xはヒドロキシル基であり、nは2であり、YはSiであり、R及びR¹はそれぞれメチル基である）；3部の水；2部のポリオキシアルキレンアルキルエーテル界面活性剤；0.06重量部のジブチル錫ジアセテート触媒；1重量部のアミノ官能性シロキサン（これは、アミノ官能性シラン(II) (CH₃O)₃Si-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₂-NH₂、ヒドロキシ末端オルガノシロキサン(III) HO-(Si(CH₃)₂)_b-OH（ここに、bは7～9である）、及びシラン(IV) メチルトリメトキシシランを反応させることにより形成され、且つ0.005重量部のアミノ官能基が存在し、且つまた、成分(II)及び成分(IV)対成分(III)のモル比が少な

くとも1であり、成分(IV)対成分(II)のモル比が2以下である。)；並びに0.1部の酢酸を、高剪断下で混合し、高固体濃度エマルジョンを形成し、この高固体濃度エマルジョンを水で望むように希釈し、次いで0.8重量部のイソブチルトリメトキシシラン架橋剤を加えることによりこのエマルジョンを架橋することにより、水系シリコンエマルジョンを形成する。

【0090】水を除去した後、本発明シリコンエマルジョンから形成されるシリコンエラストマーは、基材への改善された接着性を有する。更に、本発明のシリコンエマルジョンは、従来のエマルジョンに較べて長い貯蔵寿命を有する。

【0091】

【実施例】本発明の組成物を更に説明するために、以下の例を示す。以下の例において、特に断らない限り、エマルジョンを作った1日後湿潤エマルジョンをフィルムにキャストし、これらフィルムを7日乾燥させた後試験した。

【0092】デュロメーターの結果は、ASTM C661 “Indentation Hardness of Elastomeric-Type Sealants by Means of a Durometer” に記載された方法により得た。引張り及び伸びの結果は、Lの寸法が1.27mmであるダンベル試験片を用いてASTM D412に記載された“Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers-Tension”に記載された方法により得た。ショアA硬度値は、ASTM C661 “Indentation Hardness of Elastomeric Type Sealants by Means of a Durometer”に記載された方法により得た。

【0093】ここで用いている“Me”はメチルの意味であり、“Et”はエチルの意味であり、「実験室条件」は、温度23℃±2℃、相対湿度50%±5%の意味である。

【0094】(A) 接着性の評価方法

サンプルを、種々の基材上に長さ50mm、幅18mmのビード (bead) に形作った。シーラント/基材界面でレーザーブレードを用いてビードに切り込みを入れ、このビードを水平な基材表面に対して45°の角度で手で引っ張ることにより、接着性を評価した。ビードが凝集破壊を起こしたときは、接着性を「優」に格付けした。ビードが接着破壊を起こし、ビードを基材表面から除くとき相当な力を要したときは、接着性を「良」と格付けした。ビードが比較的低い剥離力で接着破壊を起こしたときは「貧」と格付けした。

【0095】(例1) 5000部のヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン (PDMS) ポリマー（粘度は25

℃で50Pa・s)、100部のTergitol(商標)TMN-6(非イオン界面活性剤でエトキシ化トリメチルノナノール)、及び100部の脱イオン(DI)水を10リットルTurellio™ミキサーに装填した。

【0096】1200rpmで回転している分散ブレードを用いて、このミキサーを真空下に5分攪拌した。混合の後、観察すると透明で非流動性の(チキソトロップの)ゲルであり、高固体濃度のo/wエマルジョンの形成を示した。分散ブレードを600rpmで回転して攪拌を再び始め、250部のDI水を加えた。真空をかけ、分散ブレードを1200rpmで回転しエマルジョンを更に2分攪拌した。更に観察すると、今度はミルクのように白いエマルジョンが見えた。分散ブレードを600rpmで回転して攪拌を再び始め、1000部のDI水を等しい2つの部分に分けて加えた。真空をかけ、それら添加の間の2分間この混合物を攪拌した。ミルクのように白く、よく混ざったo/wエマルジョンが形成され、これは塊もゲルも無かった。このエマルジョンに、74.6部のヒドロキシ末端PDMS流体(重合度7~9、25℃の粘度0.04Pa・s)に15.2部のN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AEAPTMS)及び10.2部のメチルトリメトキシシラン(MTM)をコールドブレンディングすることにより得た50部のアミノ官能性シロキサン(AFF2)を加えた。分散ブレードを600rpmで回転してこの混合物の攪拌を開始し、真空をかけ、

この混合物を2分攪拌した。次いで、40部のIBTMS(イソブチルトリメトキシシラン)を加え、真空下に混合物を更に2分攪拌した。次に、10部のDBTDA(ジブチル錫ジアセテート)を加え、この混合物を真空下に600rpmで回転する分散ブレードを用いて2分攪拌した。この架橋したシリコーンエマルジョンをSemco(商標)カートリッジに充填し、これを遠心分離して捕捉された全ての空気を除いた。

【0097】上記架橋したシリコーンエマルジョンを室温で18時間エージングした後、サンプルを2.54mm(100ミル)の厚さのフィルムに形作り、実験室条件下に7日硬化させた。この硬化した、半透明のシリコーンエラストマーは引張り強度が0.5MPa(80psi)、最大伸び2000%、ショアAデュロメーター10であった。このエージングしたシリコーンエマルジョンの他のサンプルを16の異なる基材上に長さ50mm、幅18mmのビードに形作り、実験室条件下で7日硬化させた。比較のために、1つの商業的に入手可能な、炭酸カルシウムを充填したラテックスシーラント(Dow Corning(商標)Silicone Plus)及び1つの商業的に入手可能な湿分硬化性のRTVアルコキシ硬化性シリコーンシーラント(General Electric(商標)GEII)(非ラテックス)を同じ条件下に評価した。表1は接着性の結果を示す。

【0098】

〔表1〕

基材	シーラント接着性		
	例1	Silicone Plus	GE II
セラミックタイル	優	貧	優
デュラナー(Duranar)	貧	良	良
コンクリート	優	良	良
コリアン(Corian)	貧	良	優
ペイント塗布松			
(アルキドペイント)	優	優	優
ペイント塗布松			
(ラテックスペイント)	優	優	優
アメリカ杉	優	優	優
アルマイトアルミニウム	優	優	優
ポリ塩化ビニル			
(未可塑性)	優	良	優
ガラス	優	良	優
黄銅	優	優	優
松	優	優	優
ポリカーボネート	貧	良	貧
ステンレススチール	優	優	良
モルタル	優	良	良
PMMA(ポリメチル			
メタクリレート)	貧	良	貧

【0099】(例2)

(a) 25℃での粘度が50 Pa・sのヒドロキシ末端PDMSポリマー100部、及び例1で調製したアミノ官能性シロキサン(AFF2)1部を、350mLのWhip MixTMボットに装填し、真空下で30秒間攪拌した。次いで、0.06部のDBTDAを加え、この混合物を真空下で更に30秒間攪拌した。0.1部の氷酢酸を加え、この混合物を真空下で更に30秒間攪拌した。次に、2部のTergitol(商標)TMN-6(非イオン界面活性剤、エトキシ化トリメチルノナール)及び3部のDI水を加え、この混合物を真空下に更に30秒間攪拌し、やや透明な、非流動性の、高固形分のo/wエマルジョンを得た。次いで、DI水を各4部の4つの部分に分けて加え、添加の間真空下に30秒の攪拌を行った。0.8部のIBTMSを加え、この混合物を更に30秒攪拌した。このシリコーンエマルジョンをSemco(商標)カートリッジに充填し、これを遠心分離して捕捉された全ての空気を除いた。室温で18時間エージングした後、サンプルを2.54mm(100ミル)の厚さのフィルムに形作り、実験室条件下に7日硬化させた。この硬化した、半透明のシリコーンラテックスエラストマーは引張り強度が0.25MPa(40psi)、最大伸び1570%、ショアAデュロメーター6であった。この18時間エージングしたシリコーンエマルジョンの他のサンプルを、基材としてのガラス、コンクリート、ペイント塗布した松及びアメリカ杉上に長さ50mm、幅18mmのビードに形作り、実験室条件下で14日硬化させた。前記シリコーンラテックスの接着性を上記(A)に記載したようにして評価した。前記ラテックスは、全ての基材に優れた接着性を示した(凝集破壊)。前記湿ったシリコーンエマルジョンを実験室条件下に4週間貯蔵エージングした後、更に他のシリコーンエマルジョンのサンプルを、上記(A)に示すようにして接着性について試験した。前記ラテックスは、全ての基材に優れた接着性を示した(凝集破壊)。

【0100】(b) アミノ官能性シロキサンを何ら加えない他は、例2(a)と同じ手順に従った。この硬化した、半透明のシリコーンエラストマーは引張り強度が0.6MPa(86psi)、最大伸び1080%、ショアAデュロメーター11であった。このエラストマーはガラスに対して貧な接着性を示し、コンクリート、ペイント塗布松及びアメリカ杉に対して良好な接着性を示した。前記湿ったシリコーンエマルジョンを実験室条件下に4週間貯蔵エージングした後、上記エマルジョンの更に他のサンプルを、上記(A)に記載したようにして接着性について試験した。このシーラントはガラスに対して貧な接着性を示し、コンクリート、ペイント塗布松及びアメリカ杉に対して良好な接着性を示した。

【0101】(c) この例は、0.152部の3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)を前記ア

ミノ官能性シロキサンに置き換えた他は、例2(a)の手順に従って調製した。この硬化した、半透明のシリコーンエラストマーは引張り強度が0.32MPa(46psi)、最大伸び1280%、ショアAデュロメーター6であった。このエラストマーはガラス、コンクリート、ペイント塗布松及びアメリカ杉に対して優れた接着性を示した。前記湿ったシリコーンエマルジョンを実験室条件下に4週間貯蔵エージングした後、前記シリコーンエマルジョンの更に他のサンプルを、上記(A)に記載したようにして接着性について試験した。このシーラントはガラスに対して貧な接着性を示し、コンクリート、ペイント塗布松及びアメリカ杉に対して良好な接着性を示した。

【0102】(例3) 25℃での粘度50 Pa・sのヒドロキシ末端PDMSポリマー50部、及び0.03部のDBTDAを100mLミキサーカップに装填し、HauschildTMミキサー中で10秒間攪拌した。次いで、例1のアミノ官能性シロキサン(AFF2)0.5部を加え、この混合物をこのミキサー中で更に10秒間攪拌した。次いで、0.375部のIBTMSを加え、この混合物を更に10秒間攪拌した。次いで、1部のTergitol(商標)TMN-6界面活性剤及びDI水中氷酢酸0.072モル水溶液1.5部を加え、この混合物を更に10秒攪拌し、高固形o/wエマルジョンを形成した。このエマルジョンを、3部、3部及び4部の0.072モル酢酸を連続的に添加し、この混合物を添加の間ミキサーで10秒攪拌することにより更に希釈した。このシリコーンエマルジョンはミルク様の白い物質であり、これをSemco(商標)カートリッジに移し、これを遠心分離して捕捉された全ての空気を除いた。室温で18時間エージングした後、サンプルを2.54mm(100ミル)の厚さのフィルムに形作り、実験室条件下に7日硬化させた。この硬化した、半透明のシリコーンエラストマーは引張り強度が0.34MPa(50psi)、最大伸び1290%、ショアAデュロメーター6であった。18時間エージングしたシリコーンエマルジョンの他のサンプルを、基材としてのガラス、コンクリート、ペイント塗布した松及びアメリカ杉上に長さ50mm、幅18mmのビードに形作り、実験室条件下で14日硬化させた。前記シーラントは、試験した全ての基材に優れた接着性を示した(凝集破壊)。

【0103】(例4) ポリエチレン容器中で、蒸留したAEP TMS、ヒドロキシ末端オルガノシロキサン(シロキサンジオール)及びMTMをコールドブレンディングすることにより、異なったシロキサン鎖長の複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。この混合物を24時間反応させ、その後ガス液クロマトグラフィー(GLC)によって測定したところヒドロキシ末端オルガノシロキサンのヒドロキシ官能基の100%は消失していた。表2は、アミノ官能性シラン、種々の鎖長のシロキ

サンジオール、及びMTMを配合した重量部による比を示す。各シロキサンジオールは或る分布の異なった鎖長のシロキサンジオールからなり、それらの数平均分子量は、DP（重合度）4、8及び39に対応する。次いで、表2に報告された混合比を、上記DP及びシロキサンジオール：AEAPTMS：MTMが0.122：0.068：0.075であることを仮定して、計算した。

【0104】

〔表2〕

成分（部）	アミノ官能性シロキサン		
	AFF1	AFF2	AFF3
シロキサンジオール DP=4	60.2		
シロキサンジオール DP=8		74.6	
シロキサンジオール DP=39			93.3
蒸留した AEAPTMS	23.8	15.2	4
MTM	16	10.2	2.7

【0105】前記アミノ官能性シロキサン（AFF2）は、例1、2において及びAFF2を包含する全ての他の例において使用したアミノ官能性シロキサンである。

【0106】それぞれ、これらのアミノ官能性シロキサンの1つを用いて、3つのエラストマー配合物を調製し

〔表3〕

第2（b）表

物性	シーラント配合物		
	S-AFF1	S-AFF2	S-AFF3
引張り強度（MPa）	0.41	0.28	0.35
最大伸び（％）	2570	1480	730
ショア（A）デュロメーター	2	3	3

【0108】18時間エージングしたシリコーンエマルジョンの他のサンプルを、ガラス上に長さ50mm、幅18mmのビードに形作り、実験室条件下で14日硬化させた。全てのサンプルは、ガラスに対して優れた接着性を示した（凝集破壊）。

【0109】（例5）ポリエチレン容器中で、第1、第2及び第3アミノ基を有するアミノ官能性シラン、DP7～9のシロキサンジオール（25℃での粘度0.04Pa・s）及びMTMをコールドブレンディングすることにより、複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。この混合物を24時間反応させ、その後GLCによって測定したところシロキサンジオールの-OH官能基の100％は消失していた。以下のアミノ官能性シランを評価した：（a）APTES、 $H_2N-(CH_2)_3Si$

〔表4〕

第3表

た。AFF1及びAFF3の添加量は、参照としてのAFF2の1重量部を基準として、等モルのアミノ官能性シラン量に基づいた。各配合において、100部のヒドロキシ末端PDMSポリマー（25℃での粘度50Pa・s）、及び0.64部のAFF1、1部のAFF2、又は3.8部のAFF3を350mlのWhip MixTMミキサーに装填し、各混合物を真空下に30秒間攪拌した。これらの混合物に0.06部のDBTDA及び0.75部のIBTMSを加え、この混合物を真空下で更に30秒攪拌した。0.10部の氷酢酸を加え、この混合物を更に30秒真空下で攪拌した。次いで、2部のTergitol（商標）TMN-6界面活性剤及び3部のDI水を加え、この混合物を更に30秒攪拌し、それぞれ高固形分のo/wエマルジョンを形成した。各4部のDI水の5部分を連続的に加えることにより、これらのエマルジョンを更に希釈し、添加の間、真空下に30秒の攪拌を行った。これらシリコーンエマルジョンをSemco（商標）カートリッジに移し、遠心分離して捕捉された空気を全て除いた。室温で18時間エージングした後、各配合のサンプルを厚さ2.54mm（100ミル）のフィルムに形作り、実験室条件下に7日硬化させた。これらシーラント配合物の物性データに付いては第2（b）表を参照のこと。

【0107】

（ OC_2H_5 ）₃（第1アミン）、（b）AEAPTMS（第1及び第2アミングループ）、（c）ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン（ $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ （第2アミン）及び（d） $N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾール$ 、（ C_2H_5O ）₃ $Si(CH_2)_3-[N-CH=N-CH_2-CH_2]$ （ここに、分子の-N-CH=N-CH₂-CH₂一部分は環状基である）（第3アミン）。第3表は、種々のアミノ官能性シラン、ヒドロキシ末端シロキサン及びMTMを配合したときの重量部による比を示す。

【0110】

成分(部)	AFF2	AFF4	AFF5	AFF6
シロキサンジオール				
DP=8	74.6	74.6	69.06	72.1
(a)		15.2		
(b)	15.2			
(c)			21.5	
(d)				18.04
MTM	10.2		9.44	9.86

*ここに(a), (b), (c)及び(d)は上に定義した通りである。

【0111】各配合物がアミノ官能性シロキサンAFF2、AFF4、AFF5又はAFF6の内の1部を含んでいた他は上記例4の手順に従って4つの配合物を調製した。次いで、このシリコンエマルジョンを充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。AFF2又はAFF4を配合したサンプルは、ガラスに対して凝集破壊モードを示し、AFF5又はAFF6を配合したサンプルは、ガラスに対して接着破壊モードを示した。

【0112】(例6) AEAPTMSを例4のAFF2

〔表5〕

第4表

成分(部)	アミノ官能性シロキサン			
	AFF2 (1×モル)	AFF7 (1/2×モル)	AFF8 (2×モル)	AFF9 (3×モル)
シロキサンジオール				
DP=8	74.6	80.74	64.76	57.21
AEAPTMS	15.2	8.23	26.39	34.97
MTM	10.2	11.03	8.85	7.82

【0114】上記アミノ官能性シロキサンAFF2、AFF7、AFF8及びAFF9の内の1つを用いて4つの配合物を調製した。加えるに、AFF2、AFF7、AFF8及びAFF9の、シリコンエマルジョンへの添加量をPDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。AFF2、AFF8又はAFF9を配合したサンプルは、ガラスに対して凝集破壊モードを示し、AFF7を配合したサンプルは、ガラスに対して接着破壊モードを示した。

【0115】等量のAFF2及びAFF7を混合して0.75×モル(AFF2/7)を形成し、配合物中の

〔表6〕

第5表

物性	シラント配合物				
	S-AFF2	S-AFF7	S-AFF8	S-AFF9	S-AFF2/7
ガラスへの接着性	凝集	凝集	凝集	凝集	凝集
ジュロメーター	5	8	2	0	6
引張り(MPa)	0.32	0.36	0.17	0.12	0.34
最大伸び(%)	1280	1480	1840	2480	1290

【0118】第5表から明らかなように、アミノ官能性

中に使用された量の半分、2倍又は3倍のモル量でコールドブレンディングする事により、アミノ官能性シロキサンを調製した。ポリエチレン容器中で、DP7~9のヒドロキシ末端PDMSオルガノシロキサン(25℃での粘度0.04Pa・s)(シロキサンジオール)にMTMを加えた。この混合物を24時間反応させ、その後GLCによって測定したところシロキサンジオールのOH官能基の100%は消失していた。第4表は、調製したアミノ官能性シロキサンの複数の組成を示す。

【0113】

PDMSポリマー100部を基準としてこのブレンド1部を加えることにより更に他の実験を行った。このエラストマーは、硬化し、上に記載したようにして試験したとき、ガラスに対して凝集破壊を示した。この実験は、ガラスに対する凝集破壊を得るために必要なアミノ官能基の最小量は、PDMSポリマー100部を基準として $\geq 5 \times 10^{-5} \times 10^{-4}$ 部であることを示した。

【0116】18時間放置した後にサンプルを厚さ2.54mm(100ミル)のフィルムに形作り、次いでこれを実験室条件下に14日硬化させた配合物について物性を得た。第5表は種々の配合物の性質を示す。

【0117】

シロキサン中のアミノ官能性シラン含量が増すに連れて

ジュロメーター及び引張り強度が減り、エラストマーの最大伸びが増す。また、配合物中のアミノ官能性シラン（アミノ官能性シロキサンを経由して添加される）の量が多いと、ドライイングダウン（drying down）のときエラストマーが硬化する前の比較的長い誘導期間（10日まで）をもたらす。従って、多量のアミノ官能性シランは望ましくない。

【0119】例6の種々のアミノ官能性流体の安定性を測定するために、15gの各アミノ官能性シロキサンのサンプルをポリエチレンボトル中に入れ、窒素でパージし、50℃の炉中に貯蔵した。アミノ官能性シランの量が最も低いAFF7は7日以内の貯蔵でゲル化した。残

〔表7〕

第6表

成分(部)	アミノ官能性シロキサン		
	AFF2	AFF10	AFF11
シロキサンジオール			
DP=8	74.6	76.2	74.67
AEAPTMS	15.2	—	—
APMDES	—	13.38	—
APTES	—	—	15.12
MTM	10.2	10.42	10.21

【0122】AFF2、AFF10及びAFF11を、それぞれエラストマー配合物中で評価した。各場合において、AFF2、AFF10又はAFF11の添加量をPDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。配合した全てのサンプルは、ガラスに対して凝集破壊モードを示した。

【0123】例7のAFF2、AFF10及びAFF11の安定性を測定するために、15gの各アミノ官能性シロキサンのサンプルをポリエチレンボトル中に入れ、窒素でパージし、50℃の炉中に貯蔵した。APMDESを用いて調製したアミノ官能性シロキサンであるAFF10は4週間以内の貯蔵でゲル化した。AFF2及びAFF11に関しては、同じ貯蔵期間に亘ってゲル化は

〔表8〕

第7表

成分(部)	アミノ官能性シロキサン		
	AFF2	AFF10	AFF11
シロキサンジオール			
DP=8	74.6	71.59	68.07
AEAPTMS	15.2	14.59	13.87
MTM	10.2	—	—
TEOS	—	13.82	—
NPOS	—	—	18.02

【0126】AFF2、AFF12及びAFF13を、それぞれエラストマー配合物中で評価した。各場合において、AFF2、AFF12又はAFF13の添加量を

りのアミノ官能性シロキサンについては30日の貯蔵期間に亘ってゲル化は起こらなかった。

【0120】（例7）ポリエチレン容器中で、AEAPTMS、APMDES又はAPTESに、DP7～9のシロキサンジオール（25℃での粘度0.04Pa・s）及びMTMをコールドブレンディングすることにより、複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。この混合物を24時間反応させ、その後GLCによって測定したところシロキサンジオールの—OH官能基の100%は消失していた。第6表は、調製したアミノ官能性シロキサンの組成を示す。

【0121】

起こらなかった。

【0124】（例8）ポリエチレン容器中で、例4中のAFF2について使用したモル量のAEAPTMS、DP7～9のシロキサンジオール（25℃での粘度0.04Pa・s）及びアルコキシシランをコールドブレンディングすることにより、複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。以下のアルコキシシランを用いた：MTM、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）及びn-プロピルオルソシリケート（NPOS）。これらの混合物を24時間反応させ、その後GLCによって測定したところシロキサンジオールの—OH官能基の100%は消失していた。第7表は、調製したアミノ官能性シロキサンの組成を示す。

【0125】

PDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。配合し

た全てのサンプルは、ガラスに対して凝集破壊モードを示した。これらエラストマーを凍解安定性についても試験し、10回のASTM凍解サイクルに通過することを見いだした。

【0127】(例9)ポリエチレン容器中で、例4中のAFF2について使用したモル量のAEAPTMS、DP7～9のシロキサンジオール(25℃での粘度0.04Pa・s)及びアルコキシオキシモシランをコールドブレンディングすることにより、複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。以下のアルコキシシランを用いた:MTM、テトラエチルオルソシリケート(TEOS)及びn-プロピルオルソシリケート(NPOS)。このアルコキシオキシモシラン混合物は、3%のテトラ(メチルエチルケトキシモ)シラン(TOS)、84%のトリ-及びジオキシモシラン、10%のモノオキシモシラン(ここに、分子上の他の基はエトキシ基である)、及び2%のメチルエチルケトキシモシラン溶媒を含んでいた。この混合物を24時間反応させ、その後GCによって測定したところシロキサンジオールの-OH官能基の100%は消失していた。AFF2も調製した。第8表は、調製したアミノ官能性シロキサンの組成を示す。

【0128】

〔表9〕

第8表

アミノ官能性 シロキサン化合物 (部)	アミノ官能性シロキサン	
	AFF2	AFF14
シロキサンジオール		
DP=8	74.6	67.88
AEAPTMS	15.2	13.83
MTM	10.2	—
TOS	—	18.19

【0129】AFF2及びAFF14を、それぞれエラ

〔表10〕

第9表

成分(部)	官能性流体		
	AFF15 (a)	F1 (b)	AFF16 (c)
シロキサンジオール			
DP=8	83.07	87.97	—
AEAPTMS	16.93	—	59.84
MTM	—	12.03	40.16

【0133】前記官能性流体のGLC分析は、(b)のMTM及びシロキサンジオールは反応していないことを示した。それぞれ前記官能性流体の1つを利用する3つの配合物を調製し、評価した。

【0134】各配合物について、200部のヒドロキシ末端PDMSポリマー(25℃での粘度50Pa・

ストマー配合物中で評価した。各場合において、AFF2又はAFF14の添加量をPDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。配合した全てのサンプルは、ガラスに対して凝集破壊モードを示した。これらを凍解安定性についても試験し、10回のASTM凍解サイクルに通過することを見いだした。

【0130】(例10)ポリエチレン容器中で以下のコールドブレンドを調製し、24時間反応させて、アミノ官能性シロキサンを含む複数の成分の二元混合物の効果を評価した。

- (a) シロキサンジオール(DP7～9、25℃の粘度0.04Pa・s)にAEAPTMSを配合したもの;
- (b) シロキサンジオール(DP7～9、25℃の粘度0.04Pa・s)にMTMを配合したもの; 及び
- (c) MTMにAEAPTMSを配合したもの。

【0131】第9表は、調製した種々の官能性流体の組成を示す。

【0132】

s)、4部のTergitol(商標)TMN-6界面活性剤、及び4部のDI水を350mLのWhipTM混合物に加え、得られた混合物を真空下に30秒攪拌した。これらの高固形分エマルジョンに50部のDI水を、それぞれ10部である5つの部分に分けて加えた。これらの希釈されたエマルジョンに、1.8部のAFF15

(a)、1.7部のF1(b)又は0.51部のAFF16(c)のいずれか(これらの量はモル当量2部のAFF2を与える)を1.6部のIBTMS及び0.4部のDBTDAと共に加え、この混合物を真空下で更に30秒攪拌した。これらのシリコンエマルジョンを充填し、例4に記載したようにして接着性について試験し

〔表11〕

第10表

物性	シーラントの配合		
	S-AFF15	S-F1	S-AFF15
ガラスへの接着性	凝集	凝集	凝集
ジュロメーター(ショアA)	6	12	10
引張り強度(MPa)	0.47	0.65	0.55
最大伸び(%)	1600	880	1280

【0136】種々の官能性流体の安定性を測定するために、15gの各流体のサンプルをポリエチレンボトルに入れ、窒素でバージし、そして50℃の炉中に貯蔵した。AFF15(MTMを用いないで調製したアミノ官能性シロキサン)は貯蔵の4週間以内にゲル化した。F1及びAFF16に関しては、同じ貯蔵期間に何らのゲル化も起こらなかった。

【0137】(例11)ポリエチレン容器中で、DP7～9のシロキサンジオール(25℃での粘度0.04Pa・s)、MTM及び官能性オルガノシロキサンをコールドブレンディングし、この混合物を24時間反応させ

〔表12〕

第11表

成分(部)	アミノ官能性シロキサン			
	AFF2 (a)	F2 (b)	F3 (c)	F4 (d)
シロキサンジオール				
DP=8	74.6	74.6	74.6	74.6
AEAPTMS	15.2	—	—	—
GPTMS	—	16.2	—	—
MATMS	—	—	17	—
MPTMS	—	—	—	13.4
MTM	10.2	10.2	10.2	10.2

【0139】これら官能性流体の各々をエラストマー配合物中で評価した。官能性流体のシリコンラテックス配合物への添加量をPDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。AFF2(a)を用いて調製したサンプルは、ガラスに対して凝集破壊を示し、F2(b)、F3(c)又はF4(d)を用いて調製したサンプルは、ガラスに対して接着破壊を示した。

【0140】(例12)ポリエチレン容器中で、AEAPTMS、MTM及びヒドロキシ末端オルガノシロキサンをコールドブレンディングすることにより、複数のアミノ官能性シロキサンを調製した。以下のシロキサンジ

オールを用いて調製したサンプルは、ガラスに対して凝集破壊を示し、一方F1(b)又はAFF16(c)を用いて調製したサンプルはガラスに対して接着破壊を示した。これらエラストマーの性質を第10表に示す。

【0135】

る事により、アミノ官能性シロキサンを調製した。以下の官能性オルガノシロキサンを使用した：(a)AEAPTMS、(b)γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPTMS)、(c)γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(MAPTMS)及び(d)γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)を使用した。種々の官能性オルガノシロキサンを一定のモル比で前記コールドブレンドに加えた。表11は種々の官能性流体の組成を示す。

【0138】

オールを用いた：(a)例1に記載したDP7～9、25℃での粘度0.04Pa・sを有するPDMSオルガノシロキサン、(b)平均DP5～7、平均-OH含量6.55%のポリフェニルメチルシロキサンオルガノシロキサン、及び(c)平均DP5～7、平均-OH含量6.10%のポリトリフルオロプロピルメチルオルガノシロキサン。これらの混合物を24時間反応させ、その後GLCによって測定したところヒドロキシ末端オルガノシロキサンの-OH官能基の100%は消失していた。第12表は、調製した種々のアミノ官能性シロキサンの組成を示す。

【0141】

〔表13〕
第12表

成分(部)	アミノ官能性シロキサン		
	AFF2	AFF17	AFF18
ジメチルシロキサンジオール	74.6	—	—
フェニルメチルシロキサンジオール	—	64.77	—
トリフルオロプロピルメチルシランジオール	—	—	66.38
AEAPTMS	15.2	21.08	20.12
MTM	10.2	14.5	13.5

【0142】これらアミノ官能性シロキサンの各々をエラストマー配合物中で評価した。アミノ官能性シロキサンの、前記配合物への添加量をPDMSポリマー100部を基準として1部として一定に保った。これらの配合物を調製し、充填し、例4に記載しているようにして接着性について試験した。AFF2(a)を用いて調製したシーラントサンプルは、ガラス、木材及びコンクリートに対して凝集破壊を示し、ミル仕上げのアルミニウムに対しては混合破壊モード(凝集破壊50%)を示した。AFF17又はAFF18を用いて調製したサンプルは、ガラス及びミル仕上げアルミニウムに対しては接着破壊を示し、木材及びコンクリートに対して凝集破壊を示した。全てのサンプルの物性は、ジュロメーターに関しては、非常に似ており、4～5のショア範囲を示し、引張り強度は0.34～0.37MPaであり、最大伸びは2060%～2300%であった。

【0143】(例13)

(a) アミノ官能性シロキサン(AFF2)、IBTMS、ヒドロキシ末端ジオルガノシロキサンポリマー及びDBTDAからなる予備混合物の安定性を証明するために、以下の実験を行った。前記予備混合物を以下のようにして調製した：5000部のヒドロキシ末端PDMSポリマー(25℃の粘度50Pa・s)及び50部のAFF2を10リットルTurellio™ミキサーに装填した。この混合物を真空下に30秒攪拌した。この混合物に40部のIBTMS及び3部のDBTDAを加え、この混合物を真空下に更に30秒攪拌した。この混合物の粘度を観察したところ、4時間に亘って粘度の大きな増加はなかった。この予備混合物の104gを60分の間隔で採り、350mLのWhip Mix™ Mixerに装填した。これらのサンプルのそれぞれに、2部のTergitol(商標)TMN-6界面活性剤及び2部のDI水を加え、この混合物を真空下に30秒攪拌したところ、やや半透明で、非流動性で、高固形分のo/wエマルジョンが得られた。次いで、DI水を各4部の4つの部分に分けて加え、各添加の間に真空下で30秒間攪拌した。1、2、3及び4時間の後の予備混合物から取ったサンプルは、何ら問題なく乳化され、得られたエラストマーはガラスに対して凝集破壊を示した。

(b) 乳化した後どれほど長い間アミノ官能性シロキサ

ンを加えることができるかを評価するために、他の実験を行った。5000部のヒドロキシ末端PDMSポリマー(25℃の粘度50Pa・s)、40部のIBTMS及び3部のDBTDAを加え、この混合物を真空下に30秒攪拌した。この混合物に100部のTergitol(商標)TMN-6を加え、この混合物を真空下に30秒攪拌した。次いで、150部のDI水を加え、この混合物を真空下に5分攪拌したところ、やや半透明で、非流動性で、高固形分のo/wエマルジョンが得られた。このシリコーンラテックス分散体の106gを60分の間隔で採った。これらサンプルを350mLのWhip Mix™ Mixerに装填し、1部のAFF2を加えた。次いで、この混合物を真空下で30秒攪拌した。この高固形分シリコーンエマルジョンに、DI水をそれぞれ4部の4つの部分に分けて添加し、各添加の間に真空下で30秒間攪拌した。アミノ官能性シロキサンは、他の全ての成分の乳化の後8時間まで加えることができ、尚、ガラスに対する硬化したシーラントの凝集破壊を与えることが見いだされた。

【0144】95.67部のヒドロキシ末端PDMSポリマー(25℃の粘度50Pa・s)及び0.06部のDBTDAを、350mLのWhip Mix™ ボットに装填し、この混合物を真空下に30秒攪拌した。この混合物に0.93部のAFF2を加え、この混合物を真空下に更に30秒攪拌した。次いで、0.08部の氷酢酸を加え、この混合物を真空下に更に30秒攪拌した。この混合物に0.70部のIBTMSを加え、この混合物を真空下に30秒攪拌した。この混合物に2.06部のTergitol(商標)TMN-6及び2.32部のDI水を加え、この混合物を真空下に更に30秒攪拌したところ、やや半透明で、非流動性で、高固形分のo/wエマルジョンが得られた。この混合物に、固形分70%の水カオリン粘度分散体66.28部、及び固形分62%の水カオリン粘度分散体44.9部を加え、この混合物を真空下に更に30秒攪拌した。このシリコーンエマルジョンをSemco(商標)カートリッジに充填し、遠心分離して捕捉された空気を全て除いた。このエマルジョンを室温で18時間エージングした後、各配合のサンプルを厚さ2.54mm(100ミル)のフィルムに形作り、実験室条件下に14日硬化させ

た。このシリコーンエマルジョンは、引張り強度が0.64MPa (92psi)、最大伸びが640%、及びショアAデュロメーターが22であった。18時間エーシングした更に他のサンプルを、基材としてのガラス、

コンクリート、ペイント塗布した松、及びアメリカ杉上に、長さ50mm、幅18mmに形作り、実験室条件下に14日硬化させた。このエラストマーは、全ての基材に優れた接着性（凝集破壊モード）を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 アンドレアス トーマス フランツ ウォ
 ルフ
 アメリカ合衆国、ミシガン 48642、ミッ
 ドランド、ワイルドウッド アベニュー
 1301